



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

REC'D 25 MAY 2004

WIPO

PCT

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0058480
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 08월 23일
Date of Application
AUG 23, 2003

출원인 : 한국과학기술원 외 1명
Applicant(s) Korea Advanced Institute of Science and Technol

PRIORITY DOCUMENT

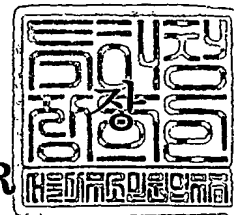
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004 년 05 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.08.23
【발명의 명칭】	나노 구조를 가진 금속-카본 복합체 및 그의 제조방법
【발명의 영문명칭】	NANO-STRUCTURED METAL-CARBON COMPOSITE AND PROCESS FOR PREPARING SAID COMPOSITE
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술원
【출원인코드】	3-1998-098866-1
【출원인】	
【명칭】	경원엔터프라이즈 주식회사
【출원인코드】	1-2000-013287-1
【대리인】	
【성명】	김학수
【대리인코드】	9-1998-000058-1
【포괄위임등록번호】	2003-015577-8
【포괄위임등록번호】	2003-053028-4
【대리인】	
【성명】	문경진
【대리인코드】	9-1998-000189-8
【포괄위임등록번호】	2003-015578-5
【포괄위임등록번호】	2003-053029-1
【대리인】	
【성명】	김병주
【대리인코드】	9-2001-000090-9
【포괄위임등록번호】	2003-015584-4
【포괄위임등록번호】	2003-053035-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	우성일
【성명의 영문표기】	WOO, Seong IhI
【주민등록번호】	510519-1010421

【우편번호】	138-200
【주소】	서울특별시 송파구 문정동 헤미리아파트 219-601
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최원춘
【성명의 영문표기】	CHOI, Won Choon
【주민등록번호】	670420-1009015
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 120-1306
【국적】	KR
【우선권주장】	
【출원국명】	KR
【출원종류】	특허
【출원번호】	10-2003-0024319
【출원일자】	2003.04.17
【증명서류】	첨부
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김학수 (인) 대리인 문경진 (인) 대리인 김병주 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	12 면 12,000 원
【우선권주장료】	1 건 26,000 원
【심사청구료】	19 항 717,000 원
【합계】	784,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	405,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 나노 틀에 전이금속 전구체 및 카본 전구체를 연속적으로 담지시켜 고온 반응시킴으로써 제조하는 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 복합체는 금속이 1 나노 이하의 크기로 매우 규칙적으로 다분산되어 있으며, 금속과 탄소가 화학적 결합을 이루고 있고, 매우 우수한 수소저장 특성을 나타낸다.

【대표도】

도 6

【색인어】

나노 구조, 금속-카본 복합체, 화학결합, 수소저장

【명세서】

【발명의 명칭】

나노 구조를 가진 금속-카본 복합체 및 그의 제조방법 {NANO-STRUCTURED METAL-CARBON COMPOSITE AND PROCESS FOR PREPARING SAID COMPOSITE}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 구조분석 결과.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 XRD 분석 결과.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 기공 구조 분석 결과.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 EXAFS 분석 결과.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 수소저장 등온선(수소흡착-탈착 실험결과).

도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 수소저장능력 실험결과.

도 7은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 나노 구조를 가진 구리-카본 복합체의 수소저장 등온선(수소흡착-탈착 실험결과).

도 8은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 나노 구조를 가진 니켈-카본 복합체의 수소저장 등온선(수소흡착-탈착 실험결과).

도 9는 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 나노 구조를 가진 마그네슘-카본 복합체의 수소저장 등온선(수소흡착-탈착 실험결과).

도 10은 본 발명의 실시예 6에 따라 제조된 나노 구조를 가진 코발트-카본 복합체의 수소저장 등온선(수소흡착-탈착 실험결과).

도 11은 종래의 수소저장에 사용되는 카본 나노튜브의 수소저장능력 실험결과(J. Mat. Chem. 2003,13,209).

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

^{12>} 본 발명은 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 수소저장 능력이 우수한 신규한 물질인 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체에 관한 것이고, 나노 튜브를 제조한 다음 제조된 나노 튜브에 금속 전구체와 카본 전구체를 연속적으로 담지시킨 후 반응시켜 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

^{13>} 일반적으로 알려진 무정형의 카본과는 달리, 카본 나노튜브 혹은 층상구조의 카본은 수소저장 능력을 지니는 것으로 알려져 있다. 카본의 수소저장능력은 카본의표면적과 기공의 부피에 비

례하여 증가하지만 이러한 특성은 일반적으로 액체 질소온도(-196°C)에 이르는 낮은 온도에서만 나타나기 때문에 상업적으로 사용되기가 어렵다는 단점을 가진다. 그러나 카본 나노튜브나 카본 나노파이버는 상대적으로 작은 표면적과 적은 기공부피를 갖고 있으면서도 매우 뛰어난 수소저장 능력을 보인다.

- 4> 수소저장능력을 보다 향상시킬 수 있는 방법에는 카본 나노튜브에 다양한 금속을 도입하는 것이다. 그 일례로 리튬 등의 알칼리 금속을 첨가한 카본 나노튜브는 보통의 카본 나노튜브보다 높은 수소 저장 능력을 가진다. 이러한 카본 나노튜브는 $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$ 또는 실온 상압(常壓)에서 카본 나노튜브 100wt%를 기준으로 약 14-20wt%의 수소를 저장할 수 있다고 알려져 있으며, 더욱이 수소의 저장과 방출 사이클은 저장 능력을 거의 손상시키지 않고 되풀이할 수 있는 장점을 가진다. 또한 이러한 카본 나노튜브의 주성분은 메탄이며, 수소 흡착이 유효하도록 가장자리가 터진 특수한 층상 구조로 되어 있고, 여기에 첨가된 알칼리 금속은 수소 흡착시에 촉매로서의 기능을 한다.
- 15> 풀러렌 또는 카본 나노튜브와 같은 특이한 구조의 카본은 다양한 금속이 도입됨으로써, 도체 또는 반도체의 특성을 구분하여 나타낼 수 있고 물리적 또는 화학적 수소흡착의 특성이 변화되기 때문에 위와 같은 구조의 카본에 백금과 같은 전이금속을 도입하는 것은 매우 의미가 있다.
- 16> 그러나 이러한 풀러렌이나 카본 나노튜브를 고순도로 대량생산하기 위해서는 많은 비용이 소요되며 이러한 카본구조에 전이금속을 도입하여 카본의 전자구조를 변화시키는 것이 매우 어렵다는 단점이 있다.
- 17> 또한 카본이 매우 안정한 물질이기 때문에 금속-카본의 화학적 결합을 갖는 진정한 나노 구조의 복합체 및 그 제조방법은 거의 알려지지 않고 있다. 그러한 복합체 중 알려진 나노 구조의 복합체 제조방법에는 (PPh

$3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 와 같은 유기 금속 전구체를 제조하여 열처리 하는 방법(JACS·1992, 114, 769)이 있다. 그러나, 이러한 제조방법은 $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 와 같은 비싼 전구체를 제조하거나 구입해야 하는 단점이 있으며 그러한 제조방법에 의해 제조된 나노 구조의 금속-카본 복합체도 Pt-C의 화학적 결합을 이루고 있다는데 대한 결과도 나와 있지 않은 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

18> 본 발명은 위와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 나노틀을 이용하여 간단하고 경제적인 방법으로 폴리렌이나 카본 나노튜브와 다른, 다공성 나노구조의 메조포러스 카본에 백금과 같은 전이금속을 결합시킬 수 있으며, 카본의 전자구조를 용이하게 변화시킬 수 있고 상온에서 매우 우수한 수소저장능력을 갖는 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체 및 그의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

19> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체는 나노틀을 이용하여 제조하는 것을 특징으로 하고, 상기 나노 틀은 실리카 산화물, 알루미늄 산화물 또는 이들의 혼합물의 형태, 특히 실리카 산화물 형태인 것을 특징으로 한다.

20> 또, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체는 카본 전구체가 피퍼릴 알콜, 글루코스 및 수크로오스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나이고, 특히 수크로오스인 것을 특징으로 한다.

21> 또, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체는 상기 금속이 Pt, Ru, Cu, Ni, Mg, Co, W, Fe, Ir, Rh, Ag, Au, Os, Cr, Mo, V, Ta, Zr, Hf, Li, Na, K, Be, Ca, Ba, Mn, Pd, Ti, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Se, Te, Cs, Rb, Sr, Ce, Pr, Nd, Sm, Re 및 B로 구성된 그룹으

로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 금속의 전구체는 각각 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_3)_6\text{RuCl}_3$, CuCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$, $\text{FeCl}_3(\text{NH}_4)_3$, IrCl_6 , RhCl_3 , AgCl , NH_4AuCl_4 , OsCl_3 , CrCl_2 , MoCl_5 , VCl_3 , TaCl_5 , ZrCl_4 , HfCl_4 , Li_2CO_3 , NaCl , KCl , $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, CaCl_2 , BaCl_2 , MnCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 , Ga_2Cl_4 , SnCl_4 , PbCl_2 , SbCl_3 , SeCl_4 , TeCl_4 , CsCl , RbCl , SrCl_2 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , ReCl_3 및 BCl_3 인 것을 특징으로 한다.

- 22> 또, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체는 상기 금속-카본 복합체 총 중량에 대해 상기 금속이 1 wt% 내지 95wt%이고 상기 카본이 5wt% 내지 99 wt%이며, 특히 상기 금속이 4 wt% 내지 36wt%이고 상기 카본이 64 wt% 내지 96 wt%인 것을 특징으로 한다.
- 23> 또, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체는 상기 금속-카본 복합체 총 중량에 대해 0.2 wt% 내지 44wt%인 백금과 56 wt% 내지 99.8 wt%인 상기 카본으로 이루어진 것을 특징으로 하고, 바람직하게는 2 wt% 내지 34wt%인 백금과, 66 wt% 내지 98 wt%인 카본으로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- 24> 또한, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법은 나노 튜를 제조하는 나노 튜 제조단계와, 상기 제조된 나노 튜를 소성시키는 소성단계와, 상기 소성된 나노 튜에 금속 전구체를 이용하여 금속을 함침시키는 함침단계와, 상기 금속이 함침된 나노 튜에 카본 전구체를 첨가하여 균일하게 혼합하는 첨가혼합단계와, 상기 첨가혼합단계에서 생성된 혼합물을 반응시키는 반응단계와, 상기 반응된 혼합물을 탄화시키는 탄화단계와, 상기 탄화단계를 거친 혼합물에서 상기 나노 튜를 제거하는 나노 튜 제거단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- 5> 또, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법은 상기 나노 틀이 실리카 산화물, 알루미나 산화물 또는 이들의 혼합물의 형태이고, 특히 실리카 산화물 형태인 것을 특징으로 한다.
- 16> 또, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법은 상기 반응단계는 100-160℃의 온도에서 반응시키고, 상기 탄화단계는 800-1000℃의 온도에서 탄화시키는 것을 특징으로 한다.
- 17> 또, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법은 상기 카본 전구체가 퍼퍼릴 알콜, 글루코스 및 수크로오스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나이고, 특히 수크로오스인 것을 특징으로 한다.
- 28> 또, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법은 상기 금속이 Pt, Ru, Cu, Ni, Mg, Co, W, Fe, Ir, Rh, Ag, Au, Os, Cr, Mo, V, Ta, Zr, Hf, Li, Na, K, Be, Ca, Ba, Mn, Pd, Ti, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Se, Te, Cs, Rb, Sr, Ce, Pr, Nd, Sm, Re 및 B로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하고, 상기 금속의 전구체는 각각 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_3)_6\text{RuCl}_3$, CuCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$, $\text{FeCl}_3(\text{NH}_4)_3$, IrCl_6 , RhCl_3 , AgCl , NH_4AuCl_4 , OsCl_3 , CrCl_2 , MoCl_5 , VCl_3 , TaCl_5 , ZrCl_4 , HfCl_4 , Li_2CO_3 , NaCl , KCl , $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, CaCl_2 , BaCl_2 , MnCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 , Ga_2Cl_4 , SnCl_4 , PbCl_2 , SbCl_3 , SeCl_4 , TeCl_4 , CsCl , RbCl , SrCl_2 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , ReCl_3 및 BCl_3 인 것을 특징으로 한다.
- 29> 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체는 나노 틀을 이용한 것을 특징으로 하는데, 하기의 실시예 1 내지 실시예 7에서 사용된 나노 틀은 실리카 산화물 형태의 MCM-48을

주로 사용하였으나, 실리카 형태의 SBA-15도 사용할 수 있고, 그 밖에 알루미나 산화물 형태 또는 알루미나 산화물과 실리카 산화물의 혼합물 형태도 사용될 수 있다.

30> 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 카본 전구체는 퍼퍼릴 알콜, 글루코스 및 수크로오스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나의 카본 전구체인 것이 바람직 한데, 특히 보다 완벽한 구조의 카본 나노 어레이를 제조할 수 있기 때문에 수크로오스를 사용 하는 것이 가장 바람직하다.

31> 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 금속은 Pt, Ru, Cu, Ni, Mg, Co, W, Fe, Ir, Rh, Ag, Au, Os, Cr, Mo, V, Ta, Zr, Hf, Li, Na, K, Be, Ca, Ba, Mn, Pd, Ti, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Se, Te, Cs, Rb, Sr, Ce, Pr, Nd, Sm, Re 및 B로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속인 것을 특징으로 하는데, 여기서 적어도 하나의 금속이라는 의미는 위의 금속들 중에서 하나의 금속이 포함될 수도 있고 하나 이상의 금속이 포함될 수도 있음을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어 백금과 루테튬의 전구체로 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 와 $(\text{NH}_3)_6\text{RuCl}_3$ 를 사용하여 나노 틀에 백금 또는 루테튬 단독으로 함침시킬 수 있고 백금-루테튬 (Pt-Ru)을 함께 함침시킬 수도 있다.

32> 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체는 Pt, Ru, Cu, Ni, Mg, Co, W, Fe, Ir, Rh, Ag, Au, Os, Cr, Mo, V, Ta, Zr, Hf, Li, Na, K, Be, Ca, Ba, Mn, Pd, Ti, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Se, Te, Cs, Rb, Sr, Ce, Pr, Nd, Sm, Re 및 B로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하고, 적어도 하나의 금속은 금속-카본 복합체 총 중량에 대해 1 wt% 내지 95wt%이고, 카본은 5wt% 내지 99 wt%로 이루어지는 것이 바람직한데, 특히 적어도 하나의 금속은 4 wt% 내지 36wt%이고, 카본은 64 wt% 내지 96 wt%로 이루어질 경우 수소저장능력이 더욱 우수해짐을 확인할 수 있었다.

3> 특히, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체는 금속-카본 복합체 총 중량에 대해 0.2 wt% 내지 44wt%인 백금과 56 wt% 내지 99.8 wt%인 카본의 조성을 가지는 것이 바람직한데, 보다 바람직하게는 백금이 2 wt% 내지 34wt%이고, 카본이 66 wt% 내지 98 wt%로 이루어질 경우 수소저장 능력이 더욱 우수해짐을 확인할 수 있었다.

4> 그리고, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법은 실리카 산화물, 알루미나 산화물 또는 이들의 혼합물의 형태의 나노 틀에 촉매용 금속 전구체와 카본 전구체를 하나의 반응기에 연속적으로 담지시켜 반응을 시키므로 경제적이고, 반응 후 탄화시킨 다음 나노 틀을 제거하여 제조하면 금속과 카본의 화학적 결합이 이루어진 새로운 복합체를 제조할 수 있고, 이러한 복합체는 수소저장성능이 우수한 특성을 나타낸다.

35> 이와 같이, 본 발명자들은 나노 틀에서 금속 전구체 및 카본 전구체를 연속적으로 반응시키고 진공 가열시킴으로서 1나노미터 크기 이하의 금속이 카본과 결합된 새로운 복합체를 제조함으로써, 카본의 물리 화학적 특성을 조절하여 극미세 기공에 수소를 저장할 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다. 얻어지는 물질은 수소저장 뿐만 아니라 사용되는 금속의 종류에 따라서는 다양한 촉매 반응은 물론이고, 전자 재료로도 사용할 수 있다.

36> 이하, 본 발명자들이 행한 수많은 제조와 분석실험 가운데 본 발명에 따른 바람직한 몇 개의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

37> 실시예 1

38> A. 나노 틀(MCM-48)의 제조

39> 먼저, 미리 가열하여 준비한 1 M 수산화나트륨 77.5g과 Ludox HS 40 22.5 g을 80℃에서 교반 및 혼합하여 실리카 원(나노 틀의 전구체)으로 사용하였다. 다음으로 상기 제조된 실리카 원,

세틸트리메틸 암모늄 브로마이드(cetyltrimethyl ammonium bromide, CTMABr), $C_{12}EO_4$ 를 잘 혼합하여 $5SiO_2 : 1.25Na_2O : 0.85CTMABr : 0.15C_{12}EO_4 : 400H_2O$ 의 조성이 되도록 젤 혼합물을 만들고, 이 혼합물을 $100^\circ C$ 오븐에서 60시간 동안 1차 반응시켰다. 1차 반응된 혼합물이 pH 10이 되도록 소량의 아세트산을 첨가한 후 $100^\circ C$ 오븐에서 40시간동안 2차 반응시켜 나노 틀(MCM-48)을 제조하였다. 여기서 제조된 MCM-48은 그 제조방법을 알려 주는데 목적이 있고, 실 사례들에서는 하기의 나노틀 SBA-15를 사용하였다.

10> B. 나노 틀(SBA-15)의 제조

11> 먼저, 미리 가열하여 준비한 1.6 M 염산 용액 380 mL 와 BASF 사의 Pluronic P123 10g을 상온에서 교반 및 혼합하여 사용하였다. 다음으로 상기 제조된 혼합액에 tetraethylorthosilicate(TEOS) 22g을 첨가한 후 교반한다. 이후 $80^\circ C$ 에서 중합 후 surfactant 제거하여 사용한다.

42> C. 나노 틀을 이용한 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 제조

43> 상기 B.의 제조방법에 따라 제조된 나노 틀(SBA-15)을 $300^\circ C$ 에서 소성시킨 후, 나노 틀에 Pt를 함침되도록 Pt 전구체를 사용하여 나노 틀 1g 기준으로 67wt%의 Pt가 함침된 혼합물을 진공 건조기를 이용해 제조하였다. 이때, Pt의 전구체로는 $(NH_3)_4Pt(NO_3)_2$ 를 사용하였다. 이러한 함침공정은 백금전구체 및 나노틀이 들어 있는 용액을 진공 건조함으로써 균일하게 백금전구체가 나노틀 속으로 들어가도록 유도하는 공정이다. 이어서 수크로오스 2.5g, 황산 0.28g 및 물 10g를 첨가하여 균일하게 혼합하였다. 그 후 $100^\circ C$ 및 $160^\circ C$ 에서 각각 6시간 동안 반응시킨 후, $900^\circ C$ 의 진공분위기에서 탄화시켰다. 이후, 희석된 불산 수용액을 이용하여 나노 틀을 녹여 제거한 후 세척하여, 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체를 제조하였다.

4> 실시예 2 내지 실시예 7

5> 나노 틀을 이용한 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조

6> 상기 실시예 1의 제조방법에 따라 제조된 나노 틀(SBA-15)을 300 °C에서 소성시킨 후, 나노 틀 1g 기준으로 24wt%의 Ru, Cu, Ni, Mg, Co, W가 함침된 혼합물을 각각 진공건조기를 이용해 제조하였다. 이 때, Ru, Cu, Ni, Mg, Co, W의 전구체로는 각각 $(\text{NH}_3)_6\text{RuCl}_3$, CuCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ 를 사용하였다. 이어서 수크로오스 2.5g, 황산 0.28g 및 물 10g을 첨가하여 균일하게 혼합하였다. 그 후 100°C 및 160°C에서 각각 6 시간동안 반응시킨 후, 900°C의 진공분위기에서 탄화시켰다. 이후, 회석된 불산 수용액을 이용하여 나노 틀을 녹여 제거한 후 세척하여, 나노 구조를 가진 루테튬-카본 복합체(실시예 2), 구리-카본 복합체(실시예 3), 니켈-카본 복합체(실시예 4), 마그네슘-카본 복합체(실시예 5), 코발트-카본 복합체(실시예 6), 텅스텐-카본 복합체(실시예 7)를 각각 제조하였다.

47> 상기 실시예들 중 나노 틀을 이용하여 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체(실시예 1)에 대한 구조를 알아보기 위해 다음과 같이 분석 실험을 행하였다.

48> 상기 실시예에서 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 구조를 분석하기 위하여 TEM, XRD, pore analyser, EXAFS을 이용하였다.

49> 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 분말을 TEM(투과전자현미경)으로 관찰한 결과이며, 이로부터 알 수 있는 바와 같이 본 발명에 의한 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체는 3차원 구조로 관찰되었다.

50> 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 XRD 분석 결과로서, 본 발명에 의한 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 XRD 분석결과가 MCM-48의 XRD 분석과 동일

하므로 본 복합체는 나노 튜의 모양대로 제조된 역상구조(replica)로 이루어져 있음을 알 수 있고, 도 1에 나타난 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체가 3차원 구조임을 뒷받침해 준다.

11> 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 기공 구조를 관찰한 결과로서, 1나노미터 이하의 미세 마이크로 기공과 메조포어 기공으로 된 매우 많은 미세 기공으로 이루어져 있고, 흡착 ISOTHERM으로 계산한 결과 그 BET 표면적이 거의 $1700\text{m}^2/\text{g}$ 에 달함을 확인할 수 있었다.

12> 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 EXAFS(extended X-ray Absorption Fine Structure) 분석결과와 종래의 방법으로 제조된 백금-카본 복합체의 분석결과로서, 곡선 가 및 라는 본 발명에 따라 제조된 백금-카본 복합체의 결과이고 곡선 나 및 다는 종래의 방법으로 제조된 복합체의 결과이다. 표 1은 도 4의 분석결과에 따른 EXAFS의 그래프 시뮬레이션 결과를 나타낸 것이다.

53> [표 1] EXAFS의 그래프 시뮬레이션 결과

시료	Pt-Pt 결합수	Pt-C 결합수	Pt-Pt 결합 거리(nm)	Pt-C 결합 거리(nm)
가 나노 구조의 백금-카본 복합체(1)	4.31	2.73	0.2735	0.2041
나 백금/카본(1)	9.58		0.2757	
다 백금/카본(2)	9.71		0.2757	
라 나노 구조의 백금-카본 복합체(2)	2.78	2.12	0.2736	0.2014

55> 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 나노 구조의 백금-카본 복합체(1)와 나노 구조의 백금-카본 복합체(2)(각각 도 4의 분석결과인 곡선 가, 라에 해당)는 Pt-C 결합수 및 길이가 결정되지만, 종래의 방법으로 제조된 백금/카본(1)과 백금/카본(2)(각각 도 4의 분석결과인 곡선 나, 다에 해당)은 Pt-C 결합수 및 길이가 결정되지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 종래의 방법으로 제조된 복합체는 금속과 카본이 단순하게 섞여 있으나, 본 발명에 따라 제조된 나노

구조를 가진 백금-카본 복합체는 금속과 카본이 단순하게 섞여 있는 것이 아니라, 1나노미터 이하의 백금이 카본과 화학적 결합을 이루고 있고, 1나노미터 이하의 미세 마이크로 기공에서도 화학적 결합을 이루고 있는 새로운 구조로 된 복합체임을 명확히 알 수 있다. 이와 같이 금속이 매우 안정한 카본과 화학적 결합을 이루고 있는 것은 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 신규한 특징적인 구조를 나타내는 것이다.

- 36> 보통 카본은 매우 안정한 물질이지만 본 발명에서와 같이 구조적 특성을 변화시켜 주면 매우 유용한 재료로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 나노 튜브를 이용한 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체는 다양한 금속을 화학적으로 결합 시킬 수 있기 때문에 복합체에 포함된 카본이 매우 다양한 특성을 지닐 수 있게 된다. 예를 들어 광촉매에 있어서 임의의 금속을 도입하여 band gap을 조절하면 물의 분해를 통해 수소를 생산할 수 있는 가능성이 있으며 반도체 소자의 제조 공정에서 전도성이 우수한 금속-카본 혼합물을 사용하여 전력 소모를 줄일 수 있기 때문에 미세 소자 공정에 이용할 수 있다. 또한 금속이 결합되면 카본은 매우 민감한 전기적 반응을 전달할 수 있기 때문에 미세 센서제조에 사용할 수 있다.
- 57> 상기와 같은 분석결과들로부터 본 발명에 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체는 나노 크기를 갖는 3 차원 구조를 가지며, 백금(Pt)이 미세기공 내에 1나노 이하의 크기로 2 차원 또는 3 차원으로 규칙적으로 카본과 화학적 결합을 이루며 다분산되어 있음을 알 수 있다.
- 58> 상기 실시예 1 내지 실시예 7에서 제조한 나노튜브를 이용하여 제조된 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 수소저장 성능을 살펴보기 위해 수소흡탈착 실험을 수행하였다.
- 59> 이를 위하여 86.1 mg의 시료를 stainless steel 반응기에 넣고, 반응기의 잔여 부피를 측정 후 수소를 가압하면서 평형압력을 관찰하였다. 실험은 상온에서 수행하였다. 이 결과를 도 5 내지 도 10 에 나타내었다.

- 도 5는 본 발명에서 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체에 대하여 15기압까지 반복적으로 수소의 흡착을 수행한 결과이고, 도 6은 본 발명에서 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 80기압 수소 분위기에서 수행한 흡착 결과이고, 도 11은 본 발명에 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체의 수소저장능력과 종래의 수소저장에 사용되는 카본 나노튜브의 수소저장능력을 비교하기 위하여 종래의 카본 나노튜브의 실험결과(J. Mat. Chem. 2003,13,209)를 나타내었다.
- 도 11로부터 알 수 있는 바와 같이, 종래의 카본 나노튜브는 30기압에서 약 0.25 wt%의 수소 저장 성능을 보이지만 도 5에 나타난 본 발명에 따라 제조된 나노 구조를 가진 백금-카본 복합체는 17기압에서 약 1.8 wt%(도 5 참조), 80기압에서 약 9.8 wt%(도 6 참조, 상태방정식 $PV=nRT$ 에서 압력변화를 통해 흡착된 수소의 몰수 변화에 의한 계산결과)의 우수한 저장 능력을 보인다.
- 또한 도 7 내지 도 10은 각각 10기압 기준으로 실시예 3인 구리-카본 복합체, 실시예 4인 니켈-카본 복합체, 실시예 5인 마그네슘-카본 복합체, 실시예 6인 코발트-카본 복합체의 수소저장 등온선을 이용한 수소흡착-탈착 실험결과를 나타내는 도면이다.
- 도 7 내지 도 10으로부터 실시예 3인 구리-카본 복합체는 약 0.9wt%, 실시예 4인 니켈-카본 복합체는 약 1.05wt%, 실시예 5인 마그네슘-카본 복합체는 약 1.12wt%, 실시예 6인 코발트-카본 복합체는 약 1.35wt%의 우수한 수소정장성능을 보임을 알 수 있고, 도면으로 제시하지는 않았지만, 실시예 2인 루테튬-카본 복합체 및 텅스텐-카본 복합체도 각각 10기압 기준으로 약 1.01%와 약 1.43%의 우수한 수소저장성능을 보였다.
- 본 발명자들은 상술한 7개의 실시예 외에 다른 금속, 즉 Fe, Ir, Rh, Ag, Au, Os, Cr, Mo, V, Ta, Zr, Hf, Li, Na, K, Be, Ca, Ba, Mn, Pd, Ti, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Se, Te,

Cs, Rb, Sr, Ce, Pr, Nd, Sm, Re 및 B에 대해서 그 전구체로 각각 FeCl_3 , IrCl_6 , RhCl_3 , AgCl , NH_4AuCl_4 , OsCl_3 , CrCl_2 , MoCl_5 , VCl_3 , TaCl_5 , ZrCl_4 , HfCl_4 , Li_2CO_3 , NaCl , KCl , $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, CaCl_2 , BaCl_2 , MnCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 , Ga_2Cl_4 , SnCl_4 , PbCl_2 , SbCl_3 , SeCl_4 , TeCl_4 , CsCl , RbCl , SrCl_2 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , ReCl_3 및 BCl_3 를 사용한 것만을 제외하고 상기 실시예 1-7과 동일한 방법으로 나노 튜를 이용하여 금속-카본 복합체를 제조(실시예 8-45)하여 분석을 행하였다. 그 결과, 이러한 금속이 포함된 나노 튜를 이용하여 제조된 금속-카본 복합체는 금속과 카본이 화학적 결합을 이루고 있고, 그 복합체가 매우 우수한 수소저장성능을 보임을 확인할 수 있었다. 다음의 표 2는 수소의 평형 압력 10기압에서의 실시예 8내지 실시예 45에서 제조한 금속-카본 복합체의 수소저장 성능 결과이다. 이러한 결과는 수소의 평형압력 10기압에서 측정된 결과이며, 수소의 평형압력이 높을수록 금속-카본 복합체의 수소저장성능이 더욱 향상될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 예를 들어 종래의 수소저장성능을 보유한 물질들의 경우 6MPa(약 59기압)에서 대부분 0.1wt% 미만의 수소저장 능력("Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature", H.Kajiura et al, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2003.02.17, vol 82, number 7)을 가지고 있는데 반해, 본 발명에 따른 금속-카본 복합체는 표 2와 같이 10기압에서도 우수한 수소저장능력이 있음을 확인할 수 있으므로 이보다 더 높은 압력에서는 수소저장능력이 더욱 우수해짐을 알 수 있다.

<65> [표 2] 금속-카본 복합체의 수소저장 실험 결과(실시예 8 내지 실시예 45)

6>

실시예	금속-카본 복합체	금속 wt %	수소저장 wt%
8	Fe	21	0.4
9	Ir	5	0.6
10	Rh	8	0.7
11	Ag	11	0.3
12	Au	7	0.8
13	Os	2	1.1
14	Cr	20	0.9
15	Mo	31	0.7
16	V	22	0.1
17	Ta	4	0.2
18	Zr	8	0.5
19	Hf	3	0.1
20	Li	4	1.5
21	Na	3	1.3
22	K	5	1.2
23	Be	31	0.4
24	Ca	27	0.2
25	Ba	32	0.1
26	Mn	10	0.6
27	Pd	41	1.2
28	Ti	39	1.0
29	Zn	21	0.2
30	Al	16	0.5
31	Ga	22	0.4
32	Sn	22	0.1
33	Pb	31	0.3
34	Sb	13	0.5
35	Se	21	0.3
36	Te	18	0.6
37	Cs	22	0.5
38	Rb	5	0.4
39	Sr	15	0.2
40	Ce	21	0.4
41	Pr	9	0.8
42	Nd	5	0.5
43	Sm	13	0.6
44	Re	5	1.0
45	B	31	1.2

67> 본 명세서에서는 본 발명자들이 본 발명에 따른 제조방법에 따라 수행한 다양한 제조와 분석실험 가운데 몇 개를 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

【발명의 효과】

- 8> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체 및 그의 제조방법에 의하면, 종래의 카본 나노튜브보다 수소 저장효율 및 수소저장성능을 더욱 향상시킬 수 있는 등의 효과가 있고, 이로 인해 청정에너지인 수소를 저장하였다가 이를 이용하는 여러 분야에서 사용할 수 있도록 함으로써, 특히 현재 연구가 활발히 진행 중인 연료전지 자동차의 수소연료저장 및 수소공급 재료로 이용함으로써 화석연료의 사용으로 인한 에너지 자원의 고갈화 및 공해문제를 획기적으로 해결할 수 있는 등의 효과를 가질 수 있고, 사용되는 금속의 종류에 따라서는 다양한 촉매 반응은 물론이고, 전자 재료로도 사용할 수 있는 등의 효과를 가질 수 있다.
- 39> 또한, 본 발명에 따른 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체 및 그의 제조방법에 의하면, 나노 틀에 금속 전구체 및 카본 전구체를 함께 담지함으로써, 별도의 장치 변경 없이 제조할 수 있으므로 종래의 카본 나노튜브보다 제조방법이 훨씬 간단하고 경제적인 면에서 보다 효율적이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

나노 구조를 가진 금속-카본 복합체로서,

나노 튜를 이용하여 제조한 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 나노 튜는 실리카 산화물, 알루미나 산화물 또는 이들의 혼합물의 형태인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 3】

제 2항에 있어서,

상기 나노 튜는 실리카 산화물 형태인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 금속-카본 복합체의 카본 전구체는 퍼퍼릴 알콜, 글루코스 및 수크로오스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 5】

제 4항에 있어서, 상기 카본 전구체는 수크로오스인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 6】

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속-카본 복합체는 Pt, Ru, Cu, Ni, Mg, Co, W, Fe, Ir, Rh, Ag, Au, Os, Cr, Mo, V, Ta, Zr, Hf, Li, Na, K, Be, Ca, Ba, Mn, Pd, Ti, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Se, Te, Cs, Rb, Sr, Ce, Pr, Nd, Sm, Re 및 B로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 7】

제 6항에 있어서,

상기 금속의 전구체는 각각 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_3)_6\text{RuCl}_3$, CuCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$, $\text{FeCl}_3(\text{NH}_4)_3$, IrCl_6 , RhCl_3 , AgCl , NH_4AuCl_4 , OsCl_3 , CrCl_2 , MoCl_5 , VCl_3 , TaCl_5 , ZrCl_4 , HfCl_4 , Li_2CO_3 , NaCl , KCl , $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, CaCl_2 , BaCl_2 , MnCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 , Ga_2Cl_4 , SnCl_4 , PbCl_2 , SbCl_3 , SeCl_4 , TeCl_4 , CsCl , RbCl , SrCl_2 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , ReCl_3 및 BCl_3 인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 8】

제 6항에 있어서,

상기 금속-카본 복합체 총 중량에 대해 상기 금속은 1 wt% 내지 95wt%이고, 상기 카본은 5wt% 내지 99 wt%인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 9】

제 6항에 있어서,

상기 금속-카본 복합체 총 중량에 대해 중 상기 금속은 4 wt% 내지 36wt%이고, 상기 카본은 64 wt% 내지 96 wt%인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 10】

제 6항에 있어서,

상기 금속-카본 복합체 총 중량에 대해 0.2 wt% 내지 44wt%인 백금과 56 wt% 내지 99.8 wt%인 상기 카본으로 이루어진 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 11】

제 6항에 있어서,

상기 금속-카본 복합체 총 중량에 대해 2 wt% 내지 34wt%인 백금과, 66 wt% 내지 98 wt%인 카본으로 이루어진 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체.

【청구항 12】

나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법에 있어서,

나노 틀을 제조하는 나노 틀 제조단계와,

상기 제조된 나노 틀을 소성시키는 소성단계와,

상기 소성된 나노 틀에 금속 전구체를 이용하여 금속을 함침시키는 함침단계와,

상기 금속이 함침된 나노 틀에 카본 전구체를 첨가하여 균일하게 혼합하는 첨가혼합단계와,

상기 첨가혼합단계에서 생성된 혼합물을 반응시키는 반응단계와,

상기 반응된 혼합물을 탄화시키는 탄화단계와,

상기 탄화단계를 거친 혼합물에서 상기 나노 튜를 제거하는 나노 튜 제거단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법.

【청구항 13】

제 12항에 있어서,

상기 나노 튜는 실리카 산화물, 알루미늄 산화물 또는 이들의 혼합물의 형태인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법.

【청구항 14】

제 13항에 있어서,

상기 나노 튜는 실리카 산화물 형태인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법.

【청구항 15】

제 12항에 있어서,

상기 반응단계는 100-160℃의 온도에서 반응시키고,

상기 탄화단계는 800-1000℃의 온도에서 탄화시키는 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법.

【청구항 16】

제 12항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카본 전구체는 퍼퍼릴 알콜, 글루코스 및 수크로오스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법.

【청구항 17】

제 16항에 있어서, 상기 카본 전구체는 수크로오스인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법.

【청구항 18】

제 12항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속은 Pt, Ru, Cu, Ni, Mg, Co, W, Fe, Ir, Rh, Ag, Au, Os, Cr, Mo, V, Ta, Zr, Hf, Li, Na, K, Be, Ca, Ba, Mn, Pd, Ti, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Se, Te, Cs, Rb, Sr, Ce, Pr, Nd, Sm, Re 및 B로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법.

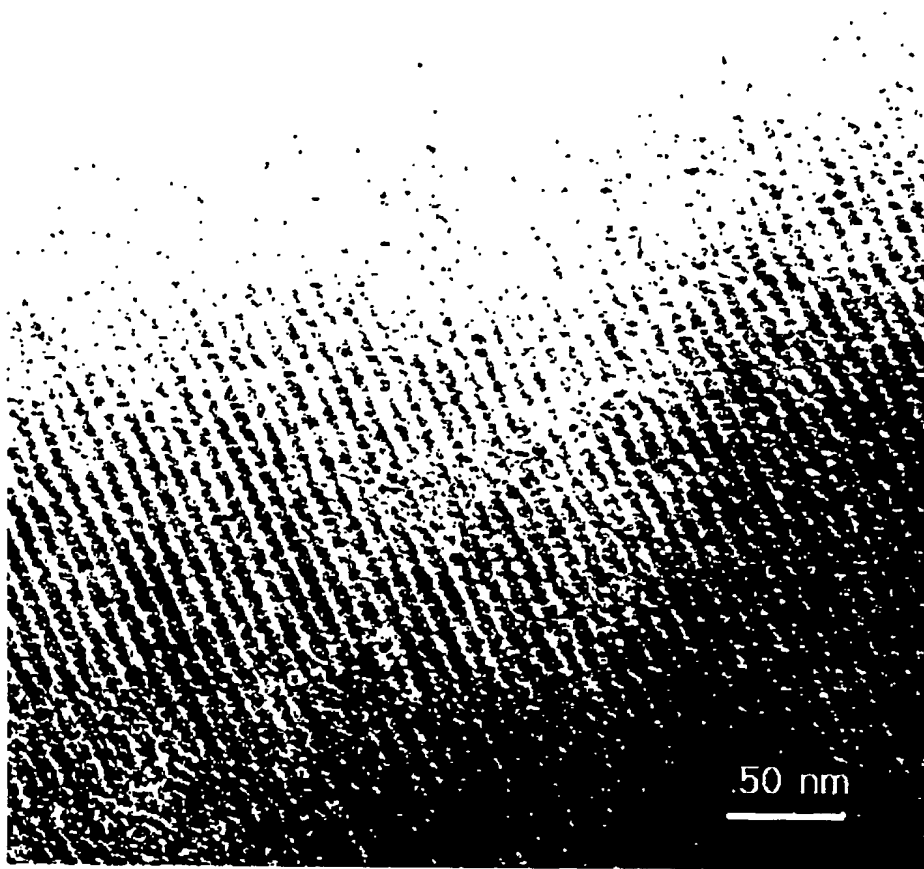
【청구항 19】

제 18항에 있어서,

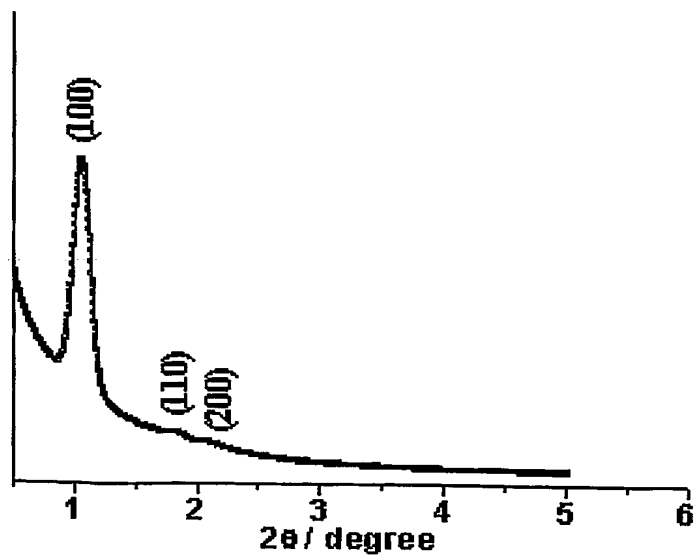
상기 금속의 전구체는 각각 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_3)_6\text{RuCl}_3$, CuCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$, $\text{FeCl}_3(\text{NH}_4)_3$, IrCl_6 , RhCl_3 , AgCl , NH_4AuCl_4 , OsCl_3 , CrCl_2 , MoCl_5 , VCl_3 , TaCl_5 , ZrCl_4 , HfCl_4 , Li_2CO_3 , NaCl , KCl , $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, CaCl_2 , BaCl_2 , MnCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 , Ga_2Cl_4 , SnCl_4 , PbCl_2 , SbCl_3 , SeCl_4 , TeCl_4 , CsCl , RbCl , SrCl_2 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , ReCl_3 및 BCl_3 인 것을 특징으로 하는, 나노 구조를 가진 금속-카본 복합체의 제조방법.

【도면】

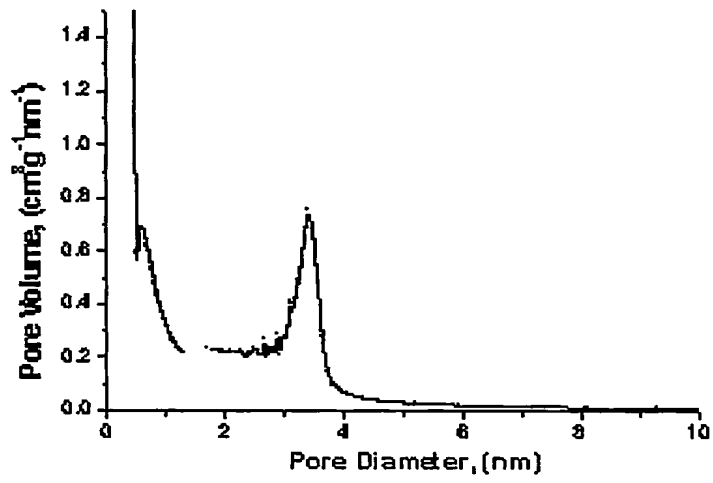
【도 1】



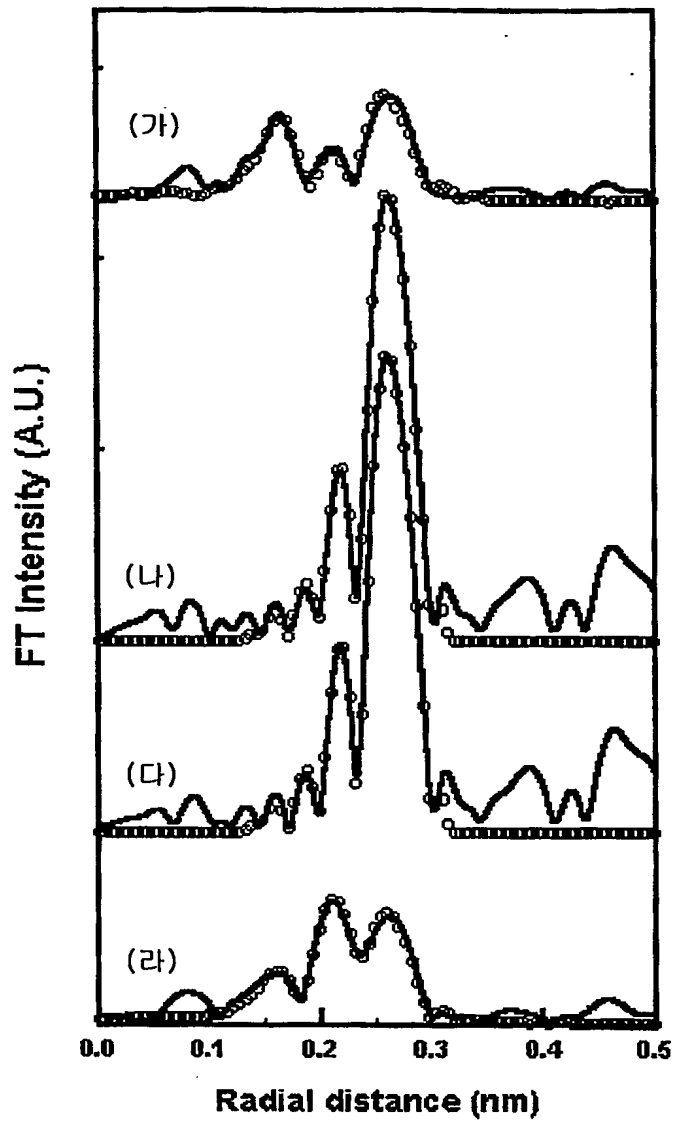
【도 2】



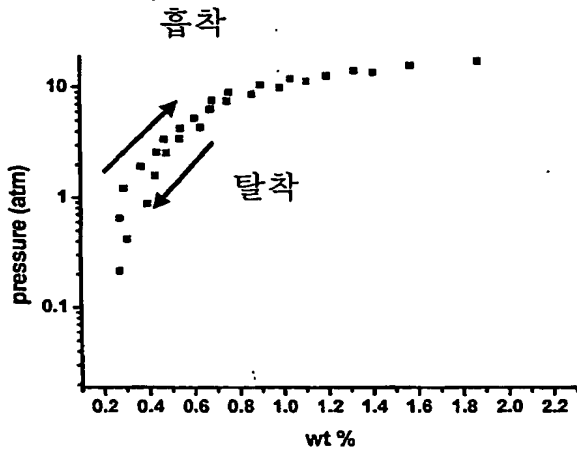
【도 3】



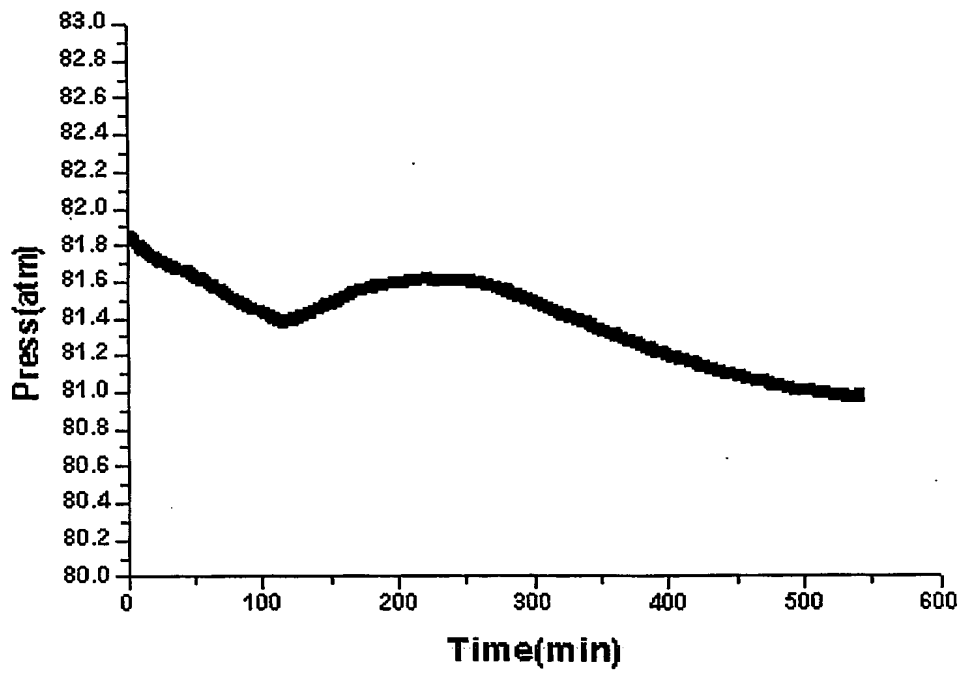
【도 4】



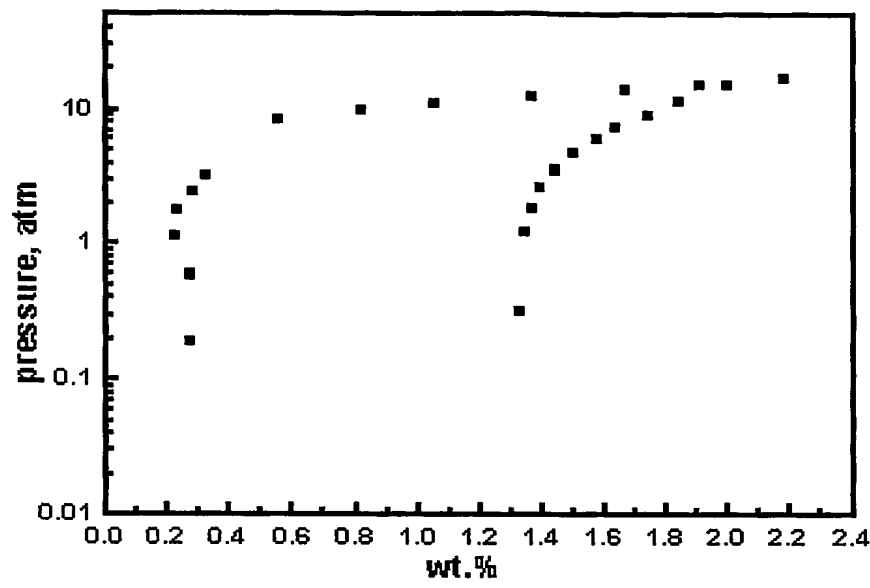
【도 5】



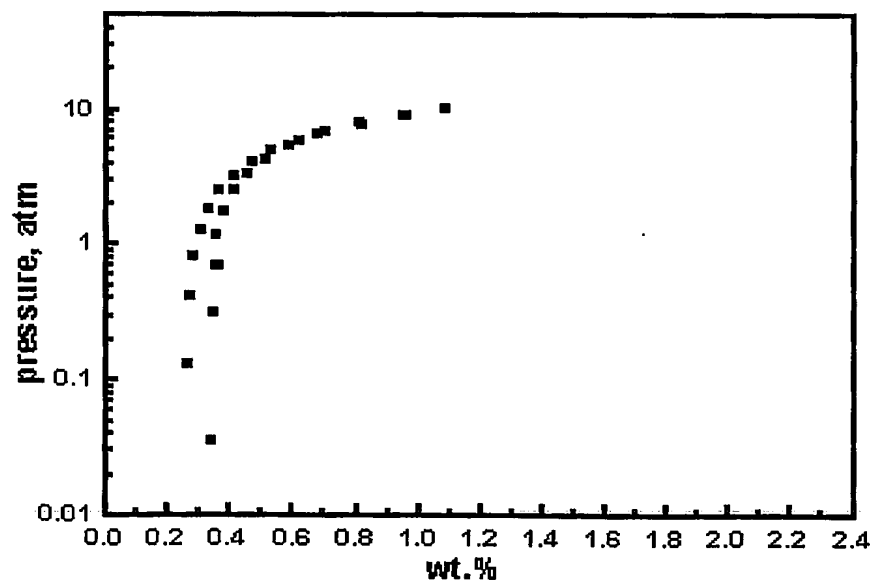
【도 6】



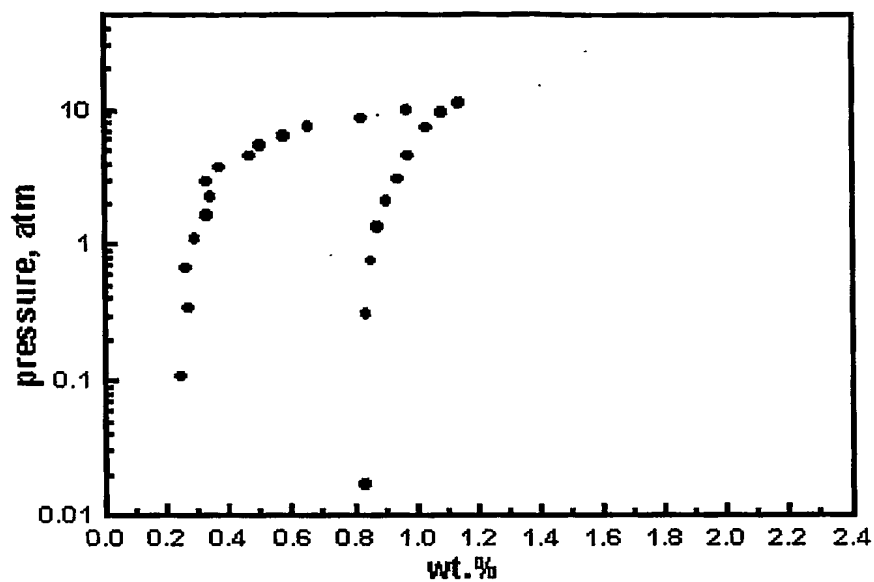
【도 7】



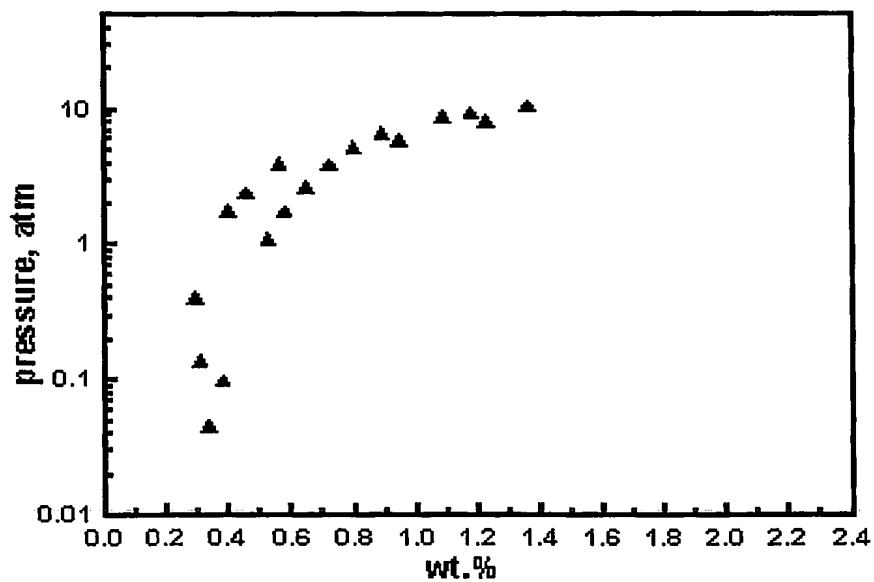
【도 8】



【도 9】



【도 10】



【도 11】

